

JC09 Rec'd PCT/PTO 13 OCT 2003

DOCKET NO.: 278857US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Shigeru MURAKAMI

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/05247

INTERNATIONAL FILING DATE: April 13, 2004

FOR: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND COMBINATION OF RESIN SHAPED BODIES USING SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-112094	16 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/05247. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

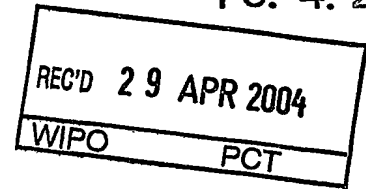
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 2004/005247

13. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   4 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 2 0 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 2 0 9 4 ]

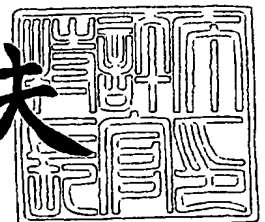
出      願      人                      出 光 石 油 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   3 月   8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号      出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 8 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP2903

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L023/00

【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 村上 滋

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0000936

    【包括委任状番号】 0000758

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に (C) 脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤 0.01～5 質量部を配合した、請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

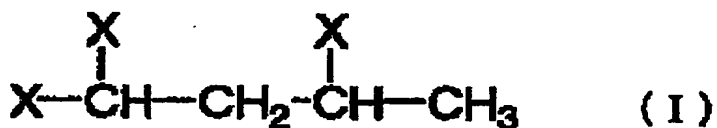
【請求項 3】 ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、更に金属水和物及び／又は金属水酸化物 50～250 質量部を配合した、請求項 1 または 2 記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 4】 前記 (B) フェノール系酸化防止剤が、下記の (i) ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

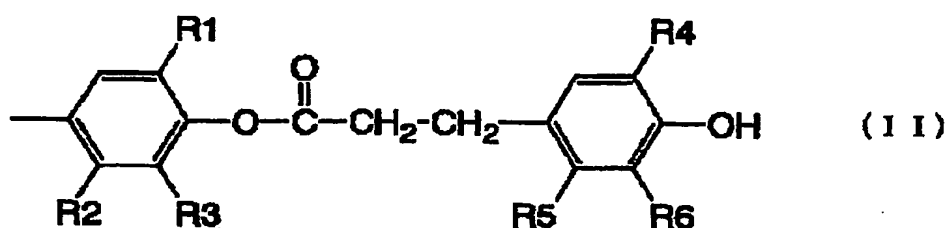
(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、

【化 1】



[一般式 (I) において、X は次の一般式 (II) を示す。X で表される 3 つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]

## 【化 2】



〔一般式 (II) において、R 1 及び R 4 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R 2、R 3、R 5 及び R 6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。〕

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

。

【請求項 5】 前記 (C) 脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤が、1, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイル) ヒドラジンである、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 6】 前記 (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 7】 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン 100 質量部、1, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイル) ヒドラジン 0.01 ～ 3 質量部、および下記の (i) ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01 ～ 5 質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組

成物。

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、
- (iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

。

【請求項 8】 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン 100 質量部、水酸化マグネシウム 50～250 質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、
- (iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環境安定性等に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関し、特に塩化ビニル系樹脂と接触又は近接して用いた場合でも、樹脂の劣化を起し難い安定なポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

現在、塩化ビニル系樹脂は優れた性質を有しかつコストが安いため広く使用されており、特に電線の被覆材や壁や床などの住宅等の内装材としての利用が多く、その需要は膨大な数量となっている。しかしながら、この塩化ビニル系樹脂は使用後のリサイクルや廃棄処分に際して、添加されている可塑剤や燃焼時に発生するダイオキシンが人体や環境に対して悪影響を与えるため、その使用が問題となっており、ポリオレフィン系材料への置き換えが進められている。特に家庭電気製品、自動車メーカーでは、その傾向が顕著である。例えば、電線被覆材としては、エコケーブルとしてポリオレフィンと金属水和物の複合材を使用するケースが増加してきている。

#### 【0003】

しかし、塩化ビニル系樹脂は、安価で、それ自体難燃性を持ち、機械物性も優れているため、完全にポリオレフィン系材料への置き換えは進んでおらず、現在、ポリオレフィン系樹脂とともに塩化ビニル系樹脂が接触又は近接する状態で一緒に使用されているのが実情である。

ところで、本発明者は、ポリプロピレン系樹脂組成物の改良研究をしている過程で、酸化防止剤として一般的なフェノール系とリン系の酸化防止剤を併用して配合したポリプロピレン系樹脂組成物（例えば、特許文献1参照）について、これらの同じ樹脂組成物を使用した成形品を複数の場所で使用した場合に、それらを類似した使用環境で使用しているにもかかわらず、一部に著しく劣化が進行しているものがあることを発見した。そしてこの現象の原因を追求した結果、ポリプロピレン系樹脂組成物が塩化ビニル系樹脂と接触していたり、極めて近接した状態で使用されている場合にその劣化が著しいことを見出し、更に検討した結果、使用時の温度が比較的高くなると、塩化ビニル系樹脂の可塑剤が散逸したり、場合によっては塩化水素ガスが発生するため、ポリオレフィン樹脂の酸化劣化が



一層促進されることを見出した。

【0004】

【特許文献1】

特開昭62-34934号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような、塩化ビニル系樹脂と接触したり、極めて近接した状態で使用することによって促進されるポリオレフィン樹脂の酸化劣化を抑止し、塩化ビニル系樹脂と接触したり、近接した状態で安定して使用することのできるポリオレフィン系樹脂組成物、特にポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、特定の酸化防止剤を選択してポリオレフィン系樹脂とともに使用することにより、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用しても、その劣化促進を著しく抑制できることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の内容をその要旨するものである。

(1) 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、(A) ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5質量部を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

(2) 前記(1)の樹脂組成物のポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、更に(C) 脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤 0.01～3質量部を配合した組成物。

(3) 前記(1)又は(2)の樹脂組成物のポリオレフィン系樹脂100質量部に対して、更に金属水和物及び／又は金属水酸化物 50～250質量部を配合し

た組成物。

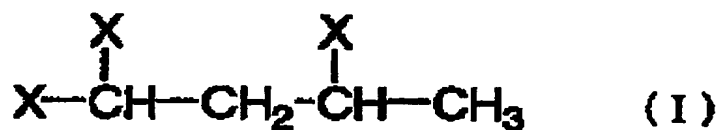
(4) 前記 (B) フェノール系酸化防止剤が、下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種である、前記 (1) ~ (3) に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、

【0008】

【化3】

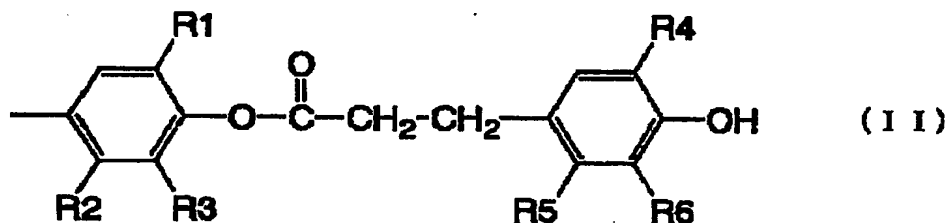


【0009】

[一般式 (I) において、Xは一般式 (II) を表す。Xで表される3つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]

【0010】

【化4】



【0011】

[一般式 (II) において、R1及びR4は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~8のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R2、R3、R5及びR6は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子

又は炭素数 1～8 のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

。

### 【0012】

(5) 前記 (C) 脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤が、1, 2ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジンである、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

(6) 前記 (D) 金属水和物及び／又は金属水酸化物が、水酸化マグネシウム及び／又は水酸化アルミニウムである、前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

### 【0013】

(7) 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、ポリプロピレン 100 質量部、1, 2ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン 0.01～3 質量部、および下記の (i) ないし (v) からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4- [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

## 【0014】

(8) ポリプロピレン100質量部、水酸化マグネシウム50～250質量部、および下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤0.01～3質量部を含有する、ポリプロピレン系樹脂組成物。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-*t*-ブチルフェニル]ブタン、

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

(iv) トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

## 【0015】

以上のように、ポリオレフィン系樹脂とともに脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤を使用し、更に必要に応じて銅害防止剤および金属水和物および／又は金属水酸化物を配合することによって、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用してもポリオレフィン系樹脂の酸化等による劣化を著しく抑制できる。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

まず本発明に使用するポリオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、ポリブテン-1、エチレン・ブテン-1ランダム共重合体及びポリメチルペンテン-1等のポリ- $\alpha$ -オレフィン樹脂、無水マレイン酸

変性ポリプロピレン等のポリ- $\alpha$ -オレフィンとビニル単量体との共重合体樹脂、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレンであり、特にエチレン・プロピレンブロック共重合体が好ましい。

【0017】

ここで、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物とともに使用して効果のある塩化ビニル系樹脂の具体例としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・アクリル酸アルキルエステル共重合体及び塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体等が挙げられる。

「塩化ビニル系樹脂と近接して」とは、塩化ビニル系樹脂中の可塑剤が移行できる距離を意味する。普通は1cm以内であるが、塩化ビニル系樹脂の筐体、カバー内で用いられる場合は、もう少し距離があっても可塑剤が移行することがあり、その場合は本発明でいう「塩化ビニル系樹脂と近接して」に含まれる。

【0018】

次に、本発明で使用する酸化防止剤としては、脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤であれば特に制限はない。

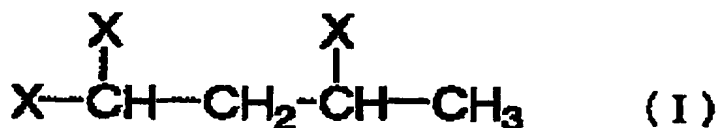
このうちの脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤としては、例えば、下記の(i)～(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

(i) 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

(ii) 下記一般式 (I) で示される化合物、

【0019】

【化5】

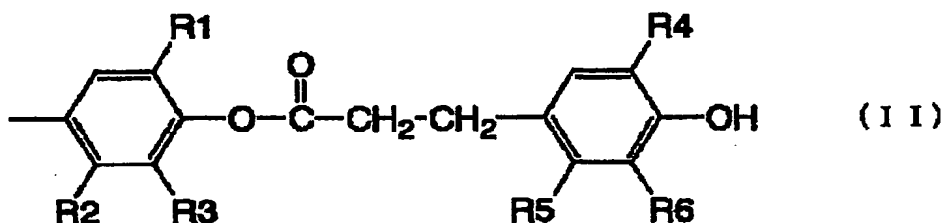


## 【0020】

[一般式 (I) において、X は次の一般式 (II) を表す。X で表される 3 つの基は互いに同一の基であっても、異なる基であってもよい。]

## 【0021】

## 【化 6】



## 【0022】

[一般式 (II) において、R1 及び R4 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1～8 のアルキル基を表す。前記一般式 (II) において、R2、R3、R5 及び R6 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を表す。]

(iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

(iv) トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

(v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

。

## 【0023】

これらの酸化防止剤の中でも、上記一般式 (I) で表わされる酸化防止剤が好ましく、その中でも特に 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4- [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-*t*-ブチルフェニル] ブタン (商品名: GSY-242、(株)エーピーアイ コーポレーション製、CAS レジストリー番号: 180002-86-2) が好ましい。

## 【0024】

尚、前記一般式(II)において、R1およびR4は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基及び2-エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。これらの中で好ましいのは、炭素数1～5のアルキル基である。この中でも、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

#### 【0025】

前記一般式(II)において、R2、R3、R5及びR6は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基及び2-エチルヘキシル基等の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも好ましいのは、炭素数1～5のアルキル基である。この中でも、R2又はR3は水素原子又はメチル基が特に好ましく、R5は水素原子が特に好ましく、R6は*tert*-ブチル基が特に好ましい

#### 【0026】

脂肪族エステル基を持たないイオウ系酸化防止剤としては、ビス(2-メチル-4-(3-*n*-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-*tert*-ブチルフェニル)スルフィド(商品名: AO-23、旭電化株式会社製)等が挙げられる。

## 【0027】

(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又はイオウ系酸化防止剤の配合量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.01～5 質量部であり、好ましくは 0.1～3 質量部であり、特に好ましくは 0.2～2 質量部である。

酸化防止剤の配合量が 0.01 質量部未満の場合は、酸化防止剤としての効果を殆ど発現しない。3 質量部を超えると、配合量が多いわりには酸化防止効果が発現しないうえ、ブリード等の問題が起きやすくなる。

## 【0028】

本発明で使用する酸化防止剤は、脂肪族エステル基を含有しないものであることが必要であり、分子内に脂肪族エステル基を有する酸化防止剤、例えば、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン（商品名：イルガノックス 1010、(株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）や、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（商品名：イルガノックス 1076、(株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、その他分子内に脂肪族エステル基を有する各種のイオウ系酸化防止剤などは本発明の目的に使用しても効果を示さない。

即ち、脂肪族エステルを含有する「フェノール系及び／又はイオウ系酸化防止剤」を用いた場合や、リン系酸化防止剤のみ用いた場合は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いると、酸化防止効果は十分発現されず、樹脂部がポロポロになる恐れがある。

## 【0029】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、例えば電線被覆材料として使用する場合には、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接するうえ、更に銅含有材料と接触する状態で使用される。このように更に銅含有材料と接触する状態で使用する場合には、ポリオレフィン樹脂組成物に、更に (C) 脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤を配合した組成物とすることが好ましい。

好ましい銅害防止剤としては、例えば、1,2-ビス(3,5-ジ-ターシャル



ブチルー 4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン (商品名: イルガノックス MD1024、(株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) 等が挙げられる。

銅害防止剤の配合量はポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.01～5 質量部であり、好ましくは 0.03～2 質量部であり、特に好ましくは 0.05～1 質量部である。銅害防止剤の配合量が 0.01 質量部未満の場合は、銅害防止剤としての効果が殆ど発現しない。3 質量部を超えると、配合量が多いわりには銅害防止剤が発現しないうえ、ブリード等の問題が起きやすくなる。脂肪族エステルを含有する銅害防止剤を用いた場合は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いると、銅害防止剤、酸化防止剤の効果とも充分に発現せず、劣化が進行して樹脂部がボロボロになる恐れがある。

#### 【0030】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、難燃性を向上させるために更に (D) 金属水和物および／又は金属水酸化物を配合することが出来る。

(D) 金属水和物および／又は金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトが挙げられる。これらのうちで水酸化マグネシウムが好ましく、特に粒径が 2  $\mu$ m 以下で、脂肪酸やシランカップリング剤等で表面処理したものが好ましい。その配合量はポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対し 50～250 質量部であり、好ましくは 60～200 質量部である。ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 50 質量部未満であると、特に高い難燃性能が必要な用途、例えば電線被覆材等への適用が難しくなり、250 質量部を超えると樹脂組成物が硬くなり過ぎるため電線被覆材等への適用が困難となり、その上成形性、外観が悪化する。

#### 【0031】

以上のような各成分を添加配合した本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の具体的な例として、次のような樹脂組成物が挙げられる。

(A) ポリプロピレン 100 質量部、

(B) 下記の(i)ないし(v)からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤  
0.01～5 質量部、

- (i) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
- (ii) 1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン、
- (iii) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、
- (iv) トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
- (v) 4, 4'-ブチリデンビス- (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

。

(C) 1, 2ビス (3, 5-ジ-ターシャルブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイル) ヒドラジン 0.01~3 質量部

(D) 水酸化マグネシウム 50~250 質量部。

このポリオレフィン系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接する部材に用いても、酸化防止効果を十分に発現するとともに、塩化ビニル系樹脂に比べダイオキシン発生等の問題も少ない難燃性を示す。

### 【0032】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、この外に更に必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、種々の充填材や添加剤を配合することが出来る。

充填材としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、マイカ、ウイスキー、クレイ等の無機質充填材が挙げられる。添加剤としては、酸化防止剤、カーボンブラック、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤、顔料、シリコン系ポリマー、超高分子ポリエチレン等が挙げられる。これらの充填材や添加剤の配合量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.1~20 質量部である。

更に、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、特にノンハロゲン系難燃処方が必要な場合には、例えば無水カルボン酸又はその誘導体で変性した変性エラストマーや、スチレン系水添ポリマー等の熱可塑性エラストマーも配合することが出来る。

## 【0033】

## [実施例, 比較例]

表1及び表2に記載した配合割合になるように樹脂組成物の各成分をブレンドしたものを、二軸混練機（東芝機械製，TEM35）で熔融混練して種々の樹脂組成のペレットを得た。得られた各ペレットを射出成形機により成形して、試験片として厚さ2mmのダンベル状の成形品を作成した。このダンベル状の成形品の中央部に市販の塩化ビニル製粘着テープを貼り付け、140℃に保持したオープン中に放置した。表1又は表2に記載したそれぞれ所定の時間経過後に試験片を取り出し、JIS K7162に従い引張試験を行い、各試験片の引張強度と伸びを求めた。なお、各試験片の加熱処理前のものについても同様に伸びを測定しておき、次の計算式によって伸び保持率を求めた。

$$\text{伸び保持率} = (L - M) / L$$

L：加熱処理前の試験片の伸び（mm）

M：加熱処理後の試験片の伸び（mm）

この伸び保持率は劣化の進行程度を示す目安となる。

比較サンプルとして、前記試験片のみ（塩化ビニルテープ貼り付けなし）を、前記オープンとは別の、140℃に保持したオープン中に放置し、表1又は表2に記載したそれぞれ所定の経過後に試験片を取り出し、同様にJIS K7162の引張試験を行い、伸び保持率を求めた。

これらの測定結果を表1及び表2に記載する。

尚、表1はナチュラル材用のポリオレフィン系樹脂組成物であり、表2はノンハロゲン難燃処方用のポリオレフィン系樹脂組成物である。

## 【0034】

【表1】

表1: ナチュラル品 配合組成と測定結果

	成分	実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
ポリオレフィン 75/25系 酸化防止剤	J-466HP	100	100	100	100	100	100
	GSY-242	0.5	0	0	0	0	0
	Irg-1380	0	0.5	0	0	0	0
	AO-20	0	0	0.5	0	0	0
	BHT	0	0	0	0.2	0	0
イオウ系 酸化防止剤	Irg-1010	0	0	0	0	0.5	0
	スライザ-TPL	0	0	0	0	0	0.5
	引張降伏応力 (MPa)	20	20	20	20	20	21
	引張破壊応力 (MPa)	32	32	32	32	32	32
	引張破断伸び (%)	400	420	400	410	380	410
伸び保持率 (140℃) (%)	引張弾性率 (MPa)	1140	1150	1110	1140	1130	1150
	144 時間後	71	69	66	68	37	54
	336 時間後	49	44	50	45	4	3
	480 時間後	10	8	7	2	--	--
	480 時間後 塩ビ樹脂なし	49	52	54	55	66	63

【0035】

【表2】

表2: ノンハロゲン処方品 配合組成と測定結果

	成分	実施例				比較例	
		5	6	7	3	4	
ポリオレフィン	J-466HP	11	11	11	11	11	4
	MR110M	5	5	5	5	5	11
	AD89G	5	5	5	5	5	5
	M142E	35	35	35	35	35	5
フェノール系 酸化防止剤	GSY-242	0.5	0	0	0	0	35
	Irg-1330	0	0.5	0	0	0	0
	AO-20	0	0	0.5	0	0	0
	Irg-1010	0	0	0	0.4	0.4	0
	Irg-168	0	0	0	0.2	0.2	0.4
	MD1024	0.2	0.2	0.2	0	0	0.2
銅害防止剤	CDA-1	0	0	0	0.3	0.3	0
	カカ・ト・XD-L	0	0	0	0	0	0
難燃剤	水酸化Mg	40	40	40	40	40	0.2
	BY27-001	4	4	4	4	4	40
引張破断率 (140℃) (%)	引張破断力 (MPa)	18.1	19.0	19.0	15.6	15.6	4
	引張破断伸び (%)	170	200	200	210	210	18.0
	引張弾性率 (MPa)	325	295	295	284	284	190
	銅上、68時間後	64.7	60.0	60.0	52.4	52.4	316
	銅上、221時間後	64.7	55.0	55.0	10.5 やや変色	10.5 やや変色	57.9
伸び保持率 (140℃) (%)	銅上、384時間後	51.8	55.0 僅に変色	55.0 僅に変色	0.0 ぼろぼろ	0.0 ぼろぼろ	57.9
	7℃上、384時間後 塩ビテープあり	55.9	50.0	50.0	14.0	14.0	15.0 やや変色
	7℃上、384時間後 塩ビテープなし	53.5	50.0	50.0	48.0	48.0	25.0
							52.6

【0036】

尚、表中の各成分の記号は下記のものである。

(A) ポリオレフィン系樹脂:

- ・ J-466HP: 出光石油化学株式会社製ブロックポリプロピレン
- ・ MR110M: 出光石油化学株式会社製マレイン酸変性熱可塑性エラストマ

・AD89G: 出光石油化学株式会社製マレイン酸変性ポリプロピレン

・M142E: 出光石油化学株式会社製熱可塑性エラストマー

(B) 酸化防止剤:

脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤

・GSY-242: (株)エーピーアイ コーポレーション製、1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -5-tert-ブチルフェニル] ブタン

・Irg-1330: (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン

・AO-20: 旭電化株式会社製、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート

・BHT: 住友化学株式会社製、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

脂肪族エステル基を含有するフェノール系酸化防止剤

・Irg-1010: (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン

リン系酸化防止剤

・Irg-168: (株)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

イオウ系酸化防止剤

・スミライザーTPL: 住友化学株式会社製、ジラウリル-3, 3'-チオプロピオネート

(C) 銅害防止剤:

・MD1024: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、1, 2ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル) ヒドラジン、イルガノックスMD1024

・CDA-1: 旭電化株式会社製、3 (N-サリシロイル) アミノ-1, 2

、4-トリアゾール

・ナウガードXD-L:ユニロイヤル・ケミカル株式会社製、2, 2'-オキシリルジアミドビス(エチル3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピナート

(E) その他添加剤;

・BY27-001:東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製シリコンポリマー

#### 【0037】

表1及び表2の伸び保持率の結果から明らかなように、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は良好な安定性を示す。表1では、336時間経過後でもほぼ良好な伸び保持率の値を維持しているが、本発明の酸化防止剤を使用しない比較例のものは急激にその値が低下している。又、表2では、更に銅害防止剤を加え、銅に接触する雰囲気での安定性を試験したものであるが、本発明のポリプロピレン樹脂組成物では221時間経過しても良好な伸び保持率の値を保持しており、384時間経過しても僅かに着色する程度であるが、本発明の酸化防止剤及び銅害防止剤を使用しない比較例のものは急激にその値が低下し、変色したりぼろぼろになっている。

#### 【0038】

##### 【発明の効果】

本発明の特定の脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又はイオウ系酸化防止剤を配合したポリオレフィン系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で使用しても、酸化防止効果を十分に発現でき、塩化ビニル樹脂の存在によるポリオレフィン系樹脂組成物の劣化を十分に抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化ビニル系樹脂と接触したり、近接した状態での使用によるポリオレフィン樹脂の酸化劣化を抑止し、安定して使用することのできるポリオレフィン系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂と接触又は近接した状態で用いられる樹脂組成物であって、(A) ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、(B) 脂肪族エステル基を含有しないフェノール系酸化防止剤及び／又は脂肪族エステル基を含有しないイオウ系酸化防止剤 0.01～5 質量部を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。必要に応じて、脂肪族エステルを含有しない銅害防止剤 0.01～3 質量部、及び金属水和物及び／又は金属水酸化物 50～250 質量部を配合する。

【選択図】 なし



特願 2003-112094

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏名

出光石油化学株式会社